

PCT/NL

Rec'd PCT/NTD 21 DEC 2004

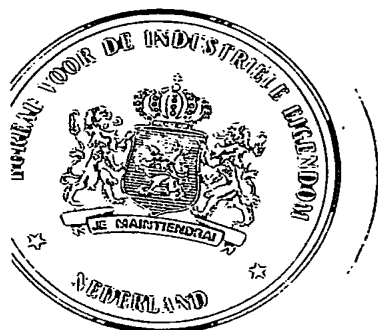
03 / 00462

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



REC'D 30 JUL 2003

WIPO

PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 21 juni 2002 onder nummer 1020923,
ten name van:

OTB GROUP B.V.

te Eindhoven

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze alsmede inrichting voor het vervaardigen van een katalysator",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

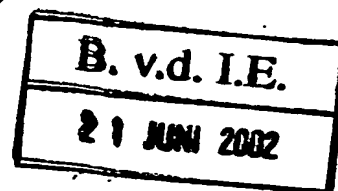
Rijswijk, 11 juli 2003

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

Mw. I.W. Scheevelenbos-de Reus

BEST AVAILABLE COPY

1020923

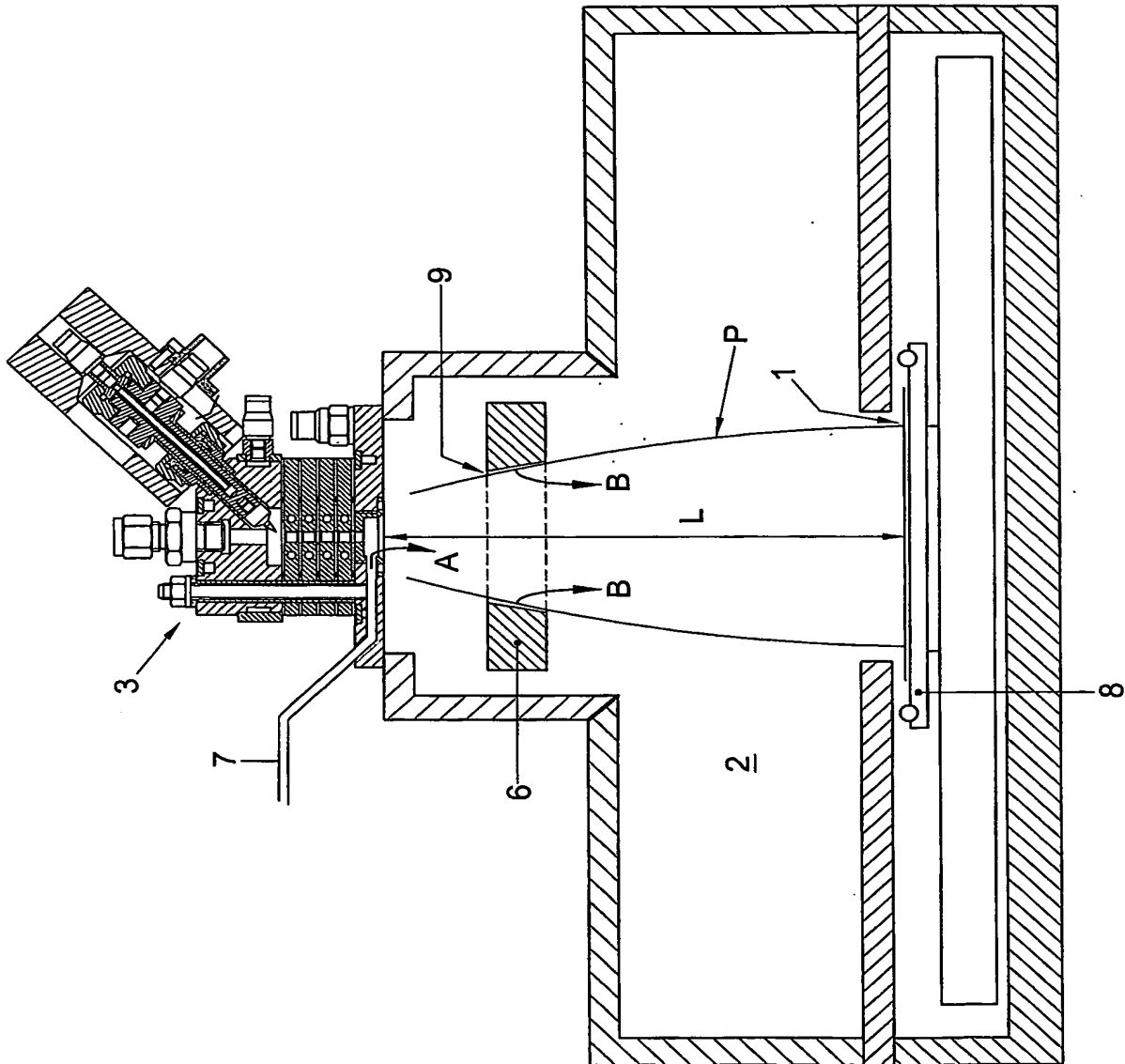


UITTREKSEL

Werkwijze voor het vervaardigen van een katalysator, waarbij een substraat (1) in een behandelingskamer (2) wordt gebracht, waarbij ten minste één plasma (P) wordt gegenereerd door ten minste één plasma-cascadebron (3), waarbij ten minste één depositiemateriaal (A, B) onder invloed van het plasma (P) op het substraat (1) wordt gedeponerd.

De uitvinding verschaft verder een inrichting voor het vervaardigen van een katalysator, waarbij de inrichting is voorzien van ten minste één plasma-cascadebron (3) om ten minste één plasma (P) op te wekken, waarbij de inrichting middelen omvat om depositiemateriaal (A, B) in elk plasma (P) te brengen, waarbij de inrichting tevens is voorzien van substraatpositioneringsmiddelen (8) om ten minste een deel van een substraat (1) in een zodanige positie in een behandelingskamer (2) te brengen en/of houden, dat het substraat (1) contact met het genoemde plasma (P) maakt.

020923



P59326NL00

Titel: Werkwijze alsmede inrichting voor het vervaardigen van een katalysator

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een katalysator.

Een dergelijke werkwijze is uit de praktijk bekend. Daarbij wordt katalysatormateriaal gebruikt dat al dan niet na een
5 activeringsbehandeling, zoals een thermische behandeling en/of reduceerstap, katalytisch actief is. Een dergelijke activeringsbehandeling kan bijvoorbeeld worden uitgevoerd nadat het katalysatormateriaal op substraten is aangebracht. De genoemde thermische behandeling wordt bijvoorbeeld toegepast om fijn verdeelde metaaloxiden om te zetten in
10 katalytisch actieve fijnverdeelde metalen.

In het algemeen worden katalysatoren toegepast als vaste gevormde lichamen met afmetingen van enkele mm's of als deeltjes met afmetingen variërende van ongeveer 300 tot minder dan 10 μm . Het is mogelijk het katalysatormateriaal als zodanig tot (poreuze) lichamen of
15 deeltjes te vormen. Voorbeelden zijn de katalysatoren op basis van ijzeroxide voor de dehydrogenering van ethylbenzeen tot styreen en voor de koolmonoxide shift conversie reactie. Raney metalen, waarvan Raney nikkel het meest bekend is, vormen een voorbeeld van kleine deeltjes die in hoofdzaak uit het katalytisch actieve materiaal bestaan. Raney nikkel
20 bestaat uit poreuze deeltjes met afmetingen van 10 tot 20 μm .

Meestal past men echter bij vaste katalysatoren zogenaamde dragers toe. Een drager is een hoog-poreus, thermostabiel materiaal waarop één of meer katalytisch actieve componenten zo mogelijk fijn verdeeld zijn aangebracht. De drager stabiliseert de vorm, afmetingen en de poreuze
25 structuur van de katalytisch actieve lichamen of deeltjes. Tevens voorkomt een drager een snelle vermindering van het katalytisch actieve oppervlak

door sinteren van de actieve deeltjes tijdens de thermische voorbehandeling en/of de katalytische reactie.

De meest gangbare drager is aluminiumoxide, dat commercieel verkrijgbaar is in een grote variëteit van gevormde lichamen en poeders met oppervlakken van minder dan 1 m^2 per gram tot meer dan 500 m^2 per gram. Een ander bekend dragermateriaal is siliciumdioxide, dat commercieel ook in allerlei vormen beschikbaar is. Ook actieve kool past men vaak als dragermateriaal toe.

Men past katalysatoren toe in de vorm van een vast katalysatorbed, waarbij men een stroom reactanten door een bed van katalysatorlichamen voert. Omdat de drukval niet te hoog mag zijn, moet men katalysatorlichamen gebruiken die niet te klein zijn. Uiteraard zal men dan ook hoge eisen stellen aan de mechanische sterkte van katalysatorlichamen. Bij het vullen van een katalysator-reactor mogen katalysatorlichamen niet vergruizen. Een andere uitvoeringsvorm van een katalysatorbed is het wervelbed. In dat geval voert men door een bed van relatief kleine katalysatordeeltjes een stroom reactanten. De wrijving van de stroom reactanten is nu groter of gelijk aan het gewicht van het katalysatorbed. Hierdoor expandeert het katalysatorbed en komen de katalysatordeeltjes in een min of meer heftige beweging. Met de relatief kleine katalysatordeeltjes van een wervelbed heeft men geen last van transportlimiteringen van reactanten en reactieproductie. Aan de andere kant kan men met een wervelbed nooit een volledige omzetting bereiken en moet men zeer hoge eisen aan de slijtvastheid van de katalysatordeeltjes stellen.

Een andere vorm waarin men veelal katalysatoren toepast, is als een suspensie van relatief kleine katalysatordeeltjes in een vloeistof. Na afloop van de reactie moet men de katalysator door filtreren of centrifugeren van de vloeistof scheiden. In dit opzicht zijn relatief zware katalysatordeeltjes gunstig; men kan de katalysator dan door bezinken

afschieden van de vloeistof. Het zal duidelijk zijn dat er ook in dit geval hoge eisen aan de slijtvastheid van de katalysatoren worden gesteld. Als de katalysatordeeltjes te klein worden, kan men ze niet meer op eenvoudige wijze van de reactieproducten scheiden. In het algemeen is het voorkomen
5 van katalysatordeeltjes in het reactieproduct ontoelaatbaar. Allereerst is een verontreiniging van het reactieproduct met de katalysator bijna altijd ongewenst. Bij de productie van geneesmiddelen of bestanddelen van voedingsmiddelen is dat in de meeste gevallen zelfs geheel onacceptabel. Men past veel edelmetalen als katalysatoren toe. Het zal duidelijk zijn dat
10 een verlies van edelmetaal, gegeven de hoge prijs, economisch niet toelaatbaar is.

Uit de praktijk is bekend om een katalytisch actief materiaal als een min of meer poreuze laag op een vaste, niet poreuze onderlaag aan te brengen. Deze werkwijze kan veel voordelen hebben, bijvoorbeeld bij de
15 katalytische reiniging van uitlaatgassen van motorvoertuigen. In dit geval moet de drukval over het katalysatorbed laag zijn en mogen de katalysatorlichamen door het schudden van het voertuig niet vergruizen. Daarom maakt men veel gebruik van zogenaamde monolieten. Dit zijn gevormde cilindrische lichamen van een thermostabiel keramisch materiaal,
20 waarbinnen een honingraat-structuur van een groot aantal smalle rechte kanalen aanwezig is. Het katalytisch actieve materiaal is op de wanden van de kanalen van de monoliet aangebracht. De monolieten zijn voor gebruik doorgaans in een katalysator-reactor aangebracht. Hoewel de productie van deze monolieten in hoge mate is geperfectioneerd en de mechanische en
25 thermische stabiliteit hoog is opgevoerd, hebben dergelijke lichamen toch bezwaren. Zo is het thermisch geleidingsvermogen van de keramische monolieten relatief laag. Dit komt vooral doordat de katalysatorlichamen onderling slecht contact met elkaar maken. Ook het thermisch contact met een wand van de katalysator-reactor is slecht. Daardoor kan de
30 temperatuur van een dergelijke katalysator bij snelle ritten over autowegen

zeer hoog worden. Dit leidt tot deactivering van de katalysator. Voorts is het aanbrengen van het katalytisch actieve materiaal in de nauwe kanalen van de monolieten lastig. Men maakt hierbij gebruik van robots, die de monoliet drenken in een suspensie van het katalytisch actieve materiaal. Daarna
5 moet men de overmaat van het geïmpregneerde materiaal met perslucht uit de kanalen blazen. In bepaalde gevallen moet men meer dan eenmaal drenken in de suspensie van het katalytisch actieve materiaal. Het drenken van monolieten in een suspensie van katalysatordeeltjes kan men slechts met monolieten van een relatief geringe lengte, ongeveer 30 cm, toepassen.
10 Bij een grotere lengte gaat de dikte van de aangebrachte laag katalysator teveel variëren.

Een oplossing voor een aantal van deze problemen is het gebruik maken van een gegolfd ('corrugated') metaal of legering in de vorm van een dunne plaat. Men kan op dit metaal de katalytisch actieve laag aanbrengen
15 en vervolgens de plaat oprollen en in opgerolde vorm fixeren. Het resultaat is een cilinder met een groot aantal kanalen van zeer geringe afmetingen. Omdat het thermisch geleidingsvermogen van metalen relatief groot is, kan men warmte betrekkelijk vlot afvoeren. Wanneer men de cilinder door lassen of solderen met de wand van de reactor verbindt, wordt het
20 thermisch geleidingsvermogen veel hoger.

Ook binnen de chemische industrie past men dunne gevormde metaalplaten toe. De reactorpakkingen ontwikkeld door de Zwitserse firma Sulzer zijn hiervan een goed voorbeeld. Om twee vloeistofstromen te mengen of een vloeistofstroom in een intensief contact met een gasstroom te
25 brengen, heeft Sulzer van gevouwen metaalblik structuren ontwikkeld die als statische mixers buitengewoon effectief zijn. In destillatiecolonnes, waar een intensief contact tussen de gasstroom en de vloeistofstroom van belang is, ligt dan ook een voornaam toepassingsgebied van dergelijke pakkingen

Het zal duidelijk zijn dat het aanbrengen van een katalytisch actieve laag op het oppervlak van een dergelijke statische menger technisch grote voordelen kan hebben. Men bewerkstelligt een zeer goed contact tussen een vloeistof- en/of gasstroom en de katalysator, waarbij het niet
5 meer noodzakelijk is de katalysator na de reactie door filtratie of centrifugeren te verwijderen. Een ander voordeel is dat men de katalysator, nadat deze is gedeactiveerd door een thermische behandeling, met een gasstroom, bijvoorbeeld met een waterstofstroom, in de reactor kan regenereren, wat technisch uitermate aantrekkelijk is. Met de kleine
10 deeltjes waarin men gebruikelijke katalysatoren gesuspendeerd in vloeistoffen toepast, is dit niet mogelijk wegens de hoge drukval. Bovendien kan men gebruik maken van het warmtegeleidingsvermogen van de metalen structuren door deze in goed thermisch contact met de wand van de reactor te brengen.

15 Zoals reeds is vermeld, is het aanbrengen van katalysatorlagen op niet-poreuze, vaste metaaloppervlakken bekend. Met name bij katalysatoren voor de zuivering van uitlaatgassen van automotoren past men voor de duurdere katalysatorlichamen de boven genoemde opgerolde gegolfde metaalplaten toe. Op deze platen is een katalytisch actief materiaal
20 aangebracht. In het algemeen is het lastig een goede hechting van een katalytisch actief materiaal op een metaaloppervlak te bewerkstelligen. Volgens de huidige stand van de techniek gaat men uit van een legering die een relatief hoog gehalte aan aluminium bevat, zoals Fecralloy of Kanthaal. Bij het houden van een dergelijke legering op een verhoogde temperatuur in
25 een zuurstof bevattende gasatmosfeer groeien op het metaaloppervlak aluminiumoxide kristallieten, die hecht gebonden zijn aan het legeringsoppervlak. De dragermaterialen van uitlaatgaskatalysatoren, dit is meestal aluminiumoxide, hecht redelijk op de aluminiumoxide kristallieten die uit het legeringsoppervlak zijn gegroeid.

Men brengt de katalysatordeeltjes volgens een eerste werkwijze van de huidige stand van de techniek aan door de thermisch voorbehandelde gegolfde platen te dopen in een suspensie van de katalysator. Omdat de lengte van de uit de gegolfde platen gevormde cilindfers in het geval van
5 uitlaatgaskatalysatoren niet groot is, zal men geen grote verschillen in dikte van de katalysatorlaag bij het verticaal uitdruipen en drogen waarnemen.

Bij andere toepassingen dan uitlaatgaskatalysatoren zal de lengte van de kanalen in de structuur groter zijn. In dat geval zal drenken en uitdruipen tot een onaanvaardbaar groot verschil in dikte van de laag leiden
10 die het katalytisch actieve materiaal bevat. Daarom sproeit men ook wel een suspensie van de katalysator op de horizontaal liggende gegolfde platen. In dat geval is het echter ook lastig om de vorming van een dikkere laag in het onderste deel van de groeven te voorkomen.

Men heeft ook voorgesteld de katalytisch actieve poreuze laag door
15 elektroforese van gesuspendeerde katalysatordeeltjes aan te brengen. In het algemeen hebben gesuspendeerde vaste stofdeeltjes een elektrostatische lading. Door tegenionen aanwezig in de vloeistoflaag rond de deeltjes wordt deze elektrostatische lading geneutraliseerd. Meestal is een deel van de laag tegenionen aanwezig in de vloeistoflaag die niet met het deeltjes
20 meebeweegt. Het vlak dat het mobiele deel van de dubbellaag afscheidt van het niet-mobiele deel staat bekend als het hydrodynamisch afschuifvlak. Wanneer men nu een elektrostatisch veld binnen een suspensie van dergelijke deeltjes aanlegt, zullen de deeltjes gaan bewegen. Op deze wijze kan men vaste stofdeeltjes op een geleidend oppervlak aanbrengen. Het
25 instellen van de concentratie van de gesuspendeerde katalysatordeeltjes in de suspensie die men bij de elektroforese gebruikt lastig. De viscositeit van de suspensie mag niet te hoog worden, terwijl de vaste deeltjes niet snel mogen bezinken.

Een voordeel van de bovengenoemde procedures volgens de stand
30 van de techniek is dat men uit kan gaan van commerciële katalysatoren.

Men kan deze katalysatoren tot een geschikte suspensie verwerken en die op de gewenste niet-poreuze oppervlakken aanbrengen. Zoals boven uiteengezet, kan dit geschieden door drenken in een suspensie van een commerciële katalysator, door het versproeien van een suspensie van een
5 dergelijke katalysator of door elektroforetisch bedekken uitgaande van een commerciële katalysator.

Met elk van deze werkwijzen blijft het evenwel lastig een goed hechtende laag met een redelijk uniforme dikte op een metaaloppervlak aan te brengen. Zo is de hechting tussen de uit de legering gegroeide
10 aluminiumoxide kristallieten en het katalysatormateriaal niet sterk. Voorts is een wezenlijk bezwaar van legeringen, zoals Fecralloy of Kanthaal, dat dergelijke legeringen door de aluminiumoxide laag die op het oppervlak aanwezig is, niet goed zijn te lassen. Bovendien zijn dergelijke legeringen lastig in een gewenste vorm te brengen.

15 In de Internationale octrooiaanvraag WO 01/96234 A2 heeft men voorgesteld katalytisch actieve lagen door 'sputteren' op metallische onderlagen aan te brengen. Om een goede hechting tot stand te brengen gaat men uit van een legering die ijzer, chroom, aluminium en yttrium bevat. Tevoren worden deze legeringen gedurende 50 uur verhit in lucht bij
20 1100°C. Dit leidt tot vorming van aluminiumoxide of chroomoxide kristallieten op het legeringsoppervlak. Vervolgens bedekt men het aldus voorbehandelde legeringsoppervlak met een laag metallisch magnesium en nikkel. Dit geschiedt door sputteren, waarbij het metaal wordt verstuift door op dat metaal invallende argonionen, welke zijn gevormd in een
25 glimontlading in argon van een lage druk.

Volgens de werkwijze van de Internationale octrooiaanvraag WO 01/96234 A2 verstuift men gelijktijdig magnesium en nikkel. Om een uniforme samenstelling te verkrijgen laat men het te bedekken metaaloppervlak ronddraaien met 10 omwentelingen per minuut. Uiteraard
30 is dit alleen met relatief kleine substraten mogelijk. De in de Internationale

octrooiaanvraag WO 01/96234 A2 beschreven werkwijze bedekt
geperforeerde legeringsschijfjes met een diameter van slechts 13 mm. Voor
het bedekken van grotere metaal- of legeringsoppervlakken is de werkwijze
van de Internationale octrooiaanvraag WO 01/96234 A2 derhalve minder
5 geschikt.

De werkwijze van de Internationale octrooiaanvraag WO 01/96234
A2 leidt tot het aanbrengen van een laag metallische nikkel- en
magnesiumatomen op het oppervlak van de thermisch voorbehandelde
legering. Een dergelijke laag is niet geschikt als katalysator, aangezien de
10 porositeit van de laag heel laag is en daarmee het geëxposeerde katalytisch
actieve oppervlak eveneens gering is. Wanneer men een tweede katalytisch
actieve component op de nikkel-magnesium laag aanbrengt, zoals het
rhodium dat volgens de werkwijze van de Internationale octrooiaanvraag
WO 01/96234 A2 in een tweede bereidingsstap wordt aangebracht, zal deze
15 tweede component ook geen groot oppervlak exposeren. Derhalve oxydeert
men volgens de werkwijze van de Internationale octrooiaanvraag WO
01/96234 A2 het magnesium en nikkel door het bedekte legeringsoppervlak
in lucht of zuurstof te verhitten. Men verhit bij temperaturen van 800 tot
1000 °C en bij voorkeur bij 900 °C. Men verhit gedurende 2 tot 6 uur, bij
20 voorkeur gedurende 4 uur.

Het zal duidelijk zijn dat de hechting van de nikkel en magnesium
bevattende laag door de oxydatie nadelig wordt beïnvloed. Door de oxydatie
neemt het volume van de laag toe, waardoor de aangebrachte laag onder
spanning komt te staan. Ook zal de porositeit van een dergelijke laag gering
25 zijn. Om de porositeit van de laag op te voeren, reduceert men daarom
volgens de werkwijze van de Internationale octrooiaanvraag WO 01/96234
A2 het nikkeloxide in de laag door verhitten in een waterstof bevattende
stroom op 900 °C gedurende 4 uur. In dat geval reduceert men uitsluitend
het nikkeloxide, terwijl het magnesiumoxide niet reageert. De katalytisch
30 meest actieve component, het rhodium, brengt men dan volgens de

werkwijze van de Internationale octrooiaanvraag WO 01/96234 A2 door sputteren op de laag verkregen na reductie van het nikkeloxide aan. Het zal duidelijk zijn dat men op deze wijze de katalytisch meest actieve component niet diep in de poriën van de poreuze laag verkregen door reductie van het
5 nikkeloxide-magnesiumoxide kan aanbrengen.

De werkwijze volgens de Internationale octrooiaanvraag WO 01/96234 A2 heeft dus de volgende bezwaren. De gewenste configuratie van een katalytisch actieve component op een poreuze drager is alleen te
10 bewerkstelligen door het primair aangebrachte mengsel van een onedel en een minder onedel metaal eerst te oxyderen en daarna het minder onedele metaaloxide te reduceren. Het is duidelijk dat op deze wijze de poreuze structuur van de aangebrachte laag niet goed is in te stellen. Ook de verdeling van een vervolgens aan te brengen katalytisch meer actieve component is volgens de werkwijze van de Internationale octrooiaanvraag
15 WO 01/96234 A2 moeilijk te beheersen. Daarnaast is het met deze werkwijze niet mogelijk om katalysatoren volgens een in-line proces te vervaardigen. Derhalve is deze werkwijze uit commercieel oogpunt relatief weinig aantrekkelijk. Bovendien gaat tijdens de vervaardiging van katalysatoren volgens deze werkwijze een relatief groot deel van het
20 katalysatormateriaal verloren doordat slechts een klein deel van het materiaal daadwerkelijk met de substraten in contact komt en vervolgens op de substraten achterblijft. Derhalve is de bekende werkwijze kostbaar en milieubelastend.

De onderhavige uitvinding beoogt de nadelen van de bekende
25 werkwijzen op te heffen onder behoud van de voordelen daarvan. In het bijzonder beoogt de uitvinding een werkwijze om bij voorkeur poreuze, goed hechtende katalysatorlagen met een uniforme, goed in te stellen chemische samenstelling op substraten aan te brengen.

Volgens de uitvinding wordt de werkwijze hiertoe gekenmerkt,
30 doordat een substraat in een behandelingskamer wordt gebracht, waarbij

ten minste één plasma wordt gegenereerd door ten minste één plasma-cascadebron, waarbij ten minste één depositiemateriaal onder invloed van het plasma op het substraat wordt gedeponeed.

Op deze manier blijkt het depositiemateriaal relatief uniform, op
5 een goed te controleren wijze op het substraat te worden aangebracht.
Bovendien kan op deze manier een goede porositeit van het gedeponeerde
materiaal worden verkregen. Het uit de cascadebron stromende plasma
heeft doorgaans een relatief hoge uitstroomsnelheid, zodat het plasma
nauwkeurig op het substraat kan worden gericht om het depositiemateriaal
10 daarop te deponeren. Hiertoe kan de druk in de behandelingskamer relatief
laag worden gehouden ten opzichte van de druk in elke cascadebron. Verder
kunnen in het plasma gevormde ionen bijvoorbeeld door het plasma en/of
een geschikt elektrisch veld naar een te bedekken oppervlak van het
substraat worden versneld ten behoeve van de depositie op dat substraat.

15 Met de werkwijze volgens de uitvinding kunnen katalysatoren
worden vervaardigd die bestemd zijn voor diverse doeleinden. De vele
voordelige toepassingsmogelijkheden omvatten bijvoorbeeld poreuze
katalysatoren die bij een Fischer-Tropsch synthese worden gebruikt om van
kleine koolwaterstoffen, zoals methaan, lange synthetische ketens te
20 vormen. Andere voorbeelden van mogelijke toepassingen zijn in het
bovenstaande reeds genoemd.

Het genoemde depositiemateriaal omvat bij voorkeur ten minste
één katalysatormateriaal dat, al dan niet na een activeringsbehandeling
zoals een reduceerstap, katalytisch actief is. De verdeling van de katalytisch
25 actieve component over het oppervlak van het substraat is goed te
beheersen door toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding.
Voorbeelden van katalytisch actieve elementen zijn nikkel, koper, platina en
palladium. Daarnaast kan het genoemde depositiemateriaal bijvoorbeeld
ten minste één dragermateriaal omvatten, welk materiaal van zichzelf of na
30 een verdere behandeling geschikt is om het katalysatormateriaal te dragen.

Bij voorkeur worden het katalysatormateriaal en het dragermateriaal gelijktijdig in een bepaalde verhouding op het substraat gedeponeerd, zodanig dat een homogene, fijne en bij voorkeur poreuze verdeling van het katalysatormateriaal wordt verkregen in de gedeponeerde katalysatorlaag, 5 terwijl deze katalysatorlaag bepaalde gewenste chemische eigenschappen bezit. Het dragermateriaal kan bijvoorbeeld een metaaloxide of halfgeleideroxide omvatten dat direct geschikt is voor het dragen van het katalytisch actieve materiaal. Daarnaast kan het te deponeren dragermateriaal een metaal of halfgeleider omvatten, welk materiaal pas na 10 een oxidatie-stap gewenste drager-eigenschappen verkrijgt. De chemische samenstelling van het op de substraten gedeponeerde materiaal is door toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding goed instelbaar.

Verrassenderwijs zijn goed hechtende lagen van dragermaterialen op vaste substraattoepervlakken aan te brengen met de werkwijze volgens 15 de uitvinding, in het bijzonder op metaaloppervlakken. Toepassing van dragermaterialen als titaandioxide en zirkondioxide zijn daarbij bijvoorbeeld aantrekkelijk, omdat deze materialen tegen (sterk) alkalische oplossing bestand zijn.

Doordat het plasma door ten minste één plasma-cascadebron wordt 20 gegenereerd, kan een hoge depositiesnelheid van het depositiemateriaal worden verkregen. Bovendien maakt toepassing van deze bron een in-line werkwijze mogelijk voor het vervaardigen van katalysatoren. Daardoor kunnen de katalysatoren in relatief grote aantallen met hoge snelheid worden geproduceerd.

25 Volgens een nadere uitwerking van de uitvinding wordt het genoemde depositiemateriaal buiten de ten minste ene plasmabron in de behandelingskamer aan het plasma toegevoerd.

Daardoor wordt vermeden dat het depositiemateriaal de bron intern kan vervuilen. Hiertoe kan bijvoorbeeld ten minste één vluchtige 30 verbinding van het genoemde depositiemateriaal aan het plasma worden

toegevoerd ten behoeve van de depositie. In dit geval kan de chemische samenstelling van de katalytisch actieve laag goed worden beheerst door toevoer van de vluchtige verbinding van het katalytisch actieve element in te stellen. Een voorbeeld is een vluchtige aluminiumverbinding en een
5 edelmetaalverbinding, zoals bijvoorbeeld een platinaverbinding. In aanwezigheid van een geringe hoeveelheid waterdamp of zuurstof kan het aluminium hetzij tijdens het transport naar het te bedekken oppervlak of na aanbrengen op het oppervlak worden geoxideerd tot aluminiumoxide, dat als drager voor het edelmetaal fungeert. Door de dampspanning van de
10 gasvormige verbindingen der aan te brengen elementen in te stellen kan men de chemische samenstelling van de aan te brengen laag beheersen. De vluchtige verbinding kan tevens een precursor-materiaal bevatten dat in te deponeren materiaal kan decomponeren.

Volgens een voordelige uitwerking van de uitvinding wordt ten
15 minste één sputterelektrode die het genoemde depositiemateriaal omvat, in de behandelingskamer opgesteld, waarbij het plasma in contact wordt gebracht met elke sputterelektrode om het substraat met het materiaal van de elektrode te sputteren.

Op deze manier kan het depositiemateriaal eenvoudig op het
20 substraat worden gesputterd onder behoud van bovengenoemde voordelen. Bij voorkeur bevat de ten minste ene sputterelektrode ten minste een deel van zowel het ten minste ene katalysatormateriaal als het te deponeren dragermateriaal. Door de gewichtsverhouding van de verschillende materialen in de elektrode in te stellen, kan de chemische samenstelling van
25 de katalytisch actieve laag goed worden beheerst. Zonodig kan men zelfs uitgaan van een mengsel van poeders der gewenste metalen. Een belangrijk onderscheid van de werkwijze volgens de Internationale octrooiaanvraag WO 01/96234 A2 is dat in dit geval een oxidatie van de metaalatomen kan plaatsvinden tijdens het transport door de gasfase of dadelijk na inval op
30 het te bedekken legeringsoppervlak.

Verder kan de ten minste ene sputterelektrode slechts dragermateriaal bevatten. Zo kan men een elektrode van aluminiumoxide, siliciumdioxide, titaandioxide of zirkondioxide toepassen. Uiteraard kan men ook het overeenkomstige metaal van de beoogde drager als elektrode
5 toepassen. Men kan de depositie van dat materiaal dan in een zuurstof bevattende gasatmosfeer uitvoeren. Omdat titaandioxide en zirkondioxide zeer gunstige eigenschappen als katalysatordrager hebben, terwijl het lastig is dergelijke dragers tot geschikte gevormde lichamen te verwerken, is deze uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding zeer aantrekkelijk.
10 In dit geval kunnen bijvoorbeeld gasvormige verbindingen van te deponeren katalytisch actieve componenten in het plasma worden gevoerd, bijvoorbeeld via in de elektrode aangebrachte toevoerkanalen. Na depositie kan dan een thermische behandeling bij een verhoogde temperatuur in een
15 waterstofstroom worden uitgevoerd ten behoeve van een selectieve reductie van het katalytische actieve element tot het metaal, terwijl het dragermateriaal niet wordt gereduceerd.

Vooraf bij het aanbrengen van complexe katalysatorsystemen, zoals uitlaatgaskatalysatoren, die een reeks verschillende metalen en oxiden bevatten, zijn de werkwijzen volgens de uitvinding zeer
20 aantrekkelijk. Het is verrassend dat de werkwijze volgens de uitvinding goede poreuze lagen kan opleveren, waarin het katalytische actieve element(en) goed toegankelijk is (zijn) voor reactanten. Vooraf na reductie van eventueel gevormde metaaloxiden tot de overeenkomstige metalen heeft men een zeer aantrekkelijk gestructureerde laag.

25 Het is verrassend dat men volgens de verschillende uitvoeringsvormen van de werkwijze volgens de uitvinding bovendien goed hechtende, poreuze, katalytisch actieve lagen op metaal- of legeringsoppervlakken kan aanbrengen. Volgens een speciale uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding brengt men dan
30 ook katalytisch actieve lagen op metaal- of legeringsoppervlakken aan.

Wanneer de katalytisch actieve component een metaal of legering is, is in het algemeen na de depositie op het vaste oppervlak een reducerende behandeling nodig. Gebleken is dat de reductie zeer goed is uit te voeren door het bedekte substraat in een atmosfeer van een reducerend gas te verhitten. Volgens een voorkeursvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt deze reductie uitgevoerd bij verhoogde temperatuur in een gasstroom van een bepaalde hoeveelheid waterstof in een inert gas, zoals stikstof of argon.

Volgens een bij voorkeur toegepaste vorm van de werkwijze volgens de uitvinding worden gegolfde metaal- of legeringsplaten bedekt met een poreuze laag van bijvoorbeeld aluminiumoxide, titaandioxide of zirkoonoxide, waarin edelmetalen, zoals platina, palladium, en/of rhodium zijn aangebracht. Dergelijke platen worden vervolgens tot een vorm verwerkt die geschikt is om als uitlaatgas katalysator te worden toegepast.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een inrichting die wordt gekenmerkt door de maatregelen van conclusie 35. Met deze inrichting kunnen katalysatoren relatief snel en met een hoge uniformiteit over een groot oppervlak, worden vervaardigd. Toepassing van de plasma-cascadebron biedt daarbij bovengenoemde voordelen.

Nadere uitwerkingen van de uitvinding zijn beschreven in de volgconclusies. Thans zal de uitvinding worden verduidelijkt aan de hand van twee uitvoeringsvoorbeelden en de tekening. Daarin toont:

fig. 1 een schematisch doorsnede-aanzicht van een eerste uitvoeringsvoorbeeld van een inrichting voor het vervaardigen van een katalysator;

fig. 2 een detail van het in fig. 1 weergegeven doorsnede-aanzicht, waarin de plasma-cascadebron is weergegeven; en

fig. 3 een tweede uitvoeringsvoorbeeld van de uitvinding.

Figuren 1 en 2 tonen een inrichting voor het vervaardigen van een katalysator. De in de figuren 1 en 2 getoonde inrichting is voorzien van een

PECVD behandelingskamer 2 waarop een DC (direct current) plasma-cascadebron 3 is aangebracht. De DC plasma-cascadebron 3 is ingericht om met gelijkspanning een plasma P te genereren. De inrichting is voorzien van een substraathouder 8 om één substraat 1 tegenover een uitstroomopening 4 van de plasmabron 3 in de behandelingskamer 2 te houden.

Zoals is fig. 2 is weergegeven, is de plasma-cascadebron 3 voorzien van een kathode 10 die zich in een bronkamer 11 bevindt en een anode 12 die zich aan een naar de behandelingskamer 2 toegekeerde zijde van de bron 3 bevindt. De bronkamer 11 mondt via een relatief nauw kanaal 13 en de genoemde plasma-uitstroomopening 4 uit in de behandelingskamer 2. De inrichting is zodanig gedimensioneerd dat de afstand L tussen het substraat 1 en de plasma-uitstroomopening 4 circa 200 mm – 300 mm bedraagt. Daardoor kan de inrichting relatief compact worden uitgevoerd. Het kanaal 13 wordt begrensd door onderling elektrisch van elkaar geïsoleerde cascadeplaten 14 en de genoemde anode 12. Tijdens gebruik wordt de behandelingskamer 2 op een relatief lage druk gehouden, in het bijzonder lager dan 50 mbar, en bij voorkeur lager dan 5 mbar. Vanzelfsprekend dienen onder andere de behandelingsdruk en de afmetingen van de behandelingskamer daarbij zodanig te zijn dat depositie nog kan plaatsvinden. In de praktijk blijkt de behandelingsdruk bij een behandelingskamer van het onderhavige uitvoeringsvoorbeeld hiertoe ten minste circa 0,1 mbar te bedragen. De voor het verkrijgen van de genoemde behandelingsdruk benodigde pompmiddelen zijn niet in de tekening weergegeven. Tussen de kathode 10 en anode 12 van de bron 3 wordt een plasma gegenereerd, bijvoorbeeld door ontsteking van een zich daartussen bevindend edelgas, zoals argon. Wanneer het plasma in de bron 3 is gegenereerd, is de druk in de bronkamer 11 hoger dan de druk in de behandelingskamer 5. De druk in de bronkamer kan bijvoorbeeld in hoofdzaak atmosferisch zijn en liggen in het bereik van 0,5-1,5 bar. Doordat de druk in de behandelingskamer 2 aanzienlijk lager is dan de druk in de

bronkamer 11 expandeert een deel van het gegenereerd plasma P zodanig, dat het zich via het relatief nauwe kanaal 7 vanuit de genoemde uitstroomopening 4 tot in de behandelingskamer 2 uitstrekt om contact te maken met het oppervlak van het substraat 1.

5 De inrichting is voorzien van een gastoevoerkanaal 7 om een debiet van een gas A aan het plasma P in de anodeplaat 12 van de bron 3 toe te voeren. Het gas A kan bijvoorbeeld een te deponeren katalysatormateriaal omvatten. Verder omvat de inrichting een sputterelektrode 6 die in de behandelingskamer 2 is opgesteld. In de figuur is de sputterkathode 6 op
10 afstand van de cascadebron 3 opgesteld. Echter, deze kathode 6 kan zich tevens nabij de cascadebron 3 bevinden of tegen die bron 3 aanliggen. De sputterelektrode 6 bevat ten minste één op het substraat te sputteren materiaal B, bijvoorbeeld een dragermateriaal. De sputterelektrode 6 is zodanig opgesteld, dat het door de plasmabron 3 gegenereerde plasma P
15 tijdens gebruik het materiaal B van de sputterelektrode 6 op het substraat 1 sputtert. Hiertoe is de elektrode 6 uitgevoerd als een cilindrisch lichaam met een concentrische doorgang 9 waardoorheen het plasma P zich tijdens gebruik vanaf de bron 3 naar het substraat 1 uitstrekt. Ten behoeve van het sputteren kan de elektrode 6 tijdens gebruik onder een zodanige elektrische
20 spanning worden gezet, dat plasma-ionen op de elektrode 6 inslaan en elektrodemateriaal B ejecteren. Daarnaast kunnen plasma-ionen van zichzelf op de elektrode 6 inslaan door een inherent hoge kinetische energie van die ionen van het expanderende plasma P. In het onderhavige uitvoeringsvoorbeeld zijn de sputterelektrode 6 en het gastoevoerkanaal 7
25 gescheiden van elkaar weergegeven. Daarnaast kunnen het gastoevoerkanaal 7 en de sputterelektrode bijvoorbeeld geïntegreerd zijn uitgevoerd om de materialen A en B op in hoofdzaak dezelfde locatie aan het plasma P toe te voeren.

Tijdens gebruik van het in figuren 1 en 2 weergegeven
30 uitvoeringsvoorbeeld, worden de materialen A en B op het in de

behandelingskamer 2 opgestelde substraat 1 gedeponneerd. Het door het kanaal 7 toegevoerde materiaal A wordt door het uit de bron 3 stromende plasma P meegenomen en op het substraat 1 gedeponneerd. Het materiaal B van de elektrode 6 wordt tegelijkertijd door sputteren aan het substraat 1 toegevoerd. Door deze werkwijze kan op het substraat 1 een katalysatorlaag, bevattende de materialen A en B, op zeer uniforme wijze worden aangebracht. Aangezien de plasma-cascadebron onder gelijkspanning werkt om het plasma op te wekken, kan de katalysatorlaag eenvoudig, in hoofdzaak zonder bijregeling tijdens depositie, met een constante groeisnelheid worden gegroeid. Dit is voordelig ten opzichte van toepassing van een op HF werkende plasmabron, waarbij continue bijregeling doorgaans wel nodig is. Verder kan met een de DC plasma-cascadebron 3 een relatief hoge depositiesnelheid worden verkregen. Tijdens de depositie van de materialen A, B kan het substraat 1 verder op een bepaalde elektrische potentiaal zijn gebracht, zoals door DC, gepulste DC en/of RF biasing, bijvoorbeeld om homogeniteit van de depositie verder te bevorderen. Daarnaast kan het substraat 1 op een bepaalde behandelingstemperatuur zijn gebracht door niet weergegeven, uit de praktijk bekende verwarmingsmiddelen.

Figuur 3 toont een tweede uitvoeringsvoorbeeld van een inrichting voor het vervaardigen van een katalysator. Het tweede uitvoeringsvoorbeeld is ingericht om katalysatormateriaal en dragermateriaal in-line op een substraatweb in de vorm van een lang, plaatvormig, oprolbaar substraat 101 te deponeren. Deze inrichting is voorzien van een substraattoevoerrol 110 waarop de substraatplaat 101 is gewikkeld. De toevoerrol 110 is ingericht om de plaat 101 tijdens gebruik aan een behandelingskamer 102 toe te voeren. Verder omvat de inrichting een afvoerrol om het oprolbare substraat 101 van de behandelingskamer 102 af te voeren. Tussen de toevoerrol 110 en de behandelingskamer 102 is een met elkaar samenwerkend paar walsen 112 opgesteld om het van de

toevoerrol 110 afgerolde substraat 101 te deformeren. Samenwerkende en op de substraatplaat 101 aangrijpende buitenomtrekken van de walsen 112 zijn voorzien van in elkaar grijpende tanden, zodanig dat de walsen 112 de plaat 101 tijdens gebruik kartelen.

5 Het tweede uitvoeringsvoorbeeld is voorzien van twee voorkamers 109 die aan weerszijden van de behandelingskamer 102 zijn opgeteld. De behandelingskamer 102 wordt door een wand 104 van de voorkamers 109 gescheiden. De genoemde wand 104 van de behandelingskamer 102 is voorzien van doorgangen 105 voor transport van de substraatplaat 101
10 tussen die behandelingskamer 102 en de voorkamers 109. In elke doorgang 105 zijn twee tegenover elkaar opgestelde binnendoorvoer-kartelrollen 106 opgesteld, waarvan buitenomtrekken zijn voorzien van tanden die op de kartels van de plaat 101 aangrijpen. De wand 104 van de kamer 102 is verder voorzien van verzwenkbare, zich naar de binnendoorvoer-kartelrollen
15 106 uitstrekkende afsluitflappen 108 om een goede aansluiting tussen die kartelrollen 106 en de kamerwand 104 te verkrijgen. Elke voorkamer 109 is voorzien van pompmiddelen 113 om die kamer 109 op een relatief lage druk te houden. Een buitenwand 114 van elke voorkamer 109 is eveneens voorzien van een doorgang 115 om de substraatplaat 101 in en uit die
20 voorkamer 109 te voeren van resp. naar een omgeving. In elk van de laatstgenoemde doorgangen 115 zijn twee tegenover elkaar opgestelde buitendoorvoer-kartelrollen 116 opgesteld, welke met buitenomtrekken op de kartels van de plaat 101 aangrijpen. Elke voorkamer 109 is verder voorzien van afsluitflappen 108 om een goede aansluiting tussen deze
25 buitendoorvoer-kartelrollen 106 en de kamerbuitenwand 114 te verkrijgen. Tenslotte zijn in elke voorkamer 109 tussenkartelrollen 117 opgesteld, die de buitendoorvoer-rollen 116 mechanisch aan de binnendoorvoer-rollen 106 koppelen. De door de doorvoer-rollen 106, 116 verschaft transportdoorgang om de plaat 101 vanuit een omgeving in de behandelingskamer 102 te
30 brengen en vice-versa sluit relatief nauw op de plaat 101 aan, zodat relatief

weinig omgevingslucht de behandelingskamer 102 kan bereiken. Daardoor kan de druk in de behandelingskamer 102 relatief laag worden gehouden ten opzichte van een omgevingsdruk.

De behandelingskamer 102 is voorzien van twee plasma-cascadebronnen 103, 103' die zijn ingericht om twee plasma's P, P' op te wekken. De cascadebronnen 103, 103' zijn bovendien zodanig opgesteld, dat deze bronnen 103, 103' tijdens gebruik op van elkaar afgekeerde substraatoppervlakken van het in de behandelingskamer 102 gevoerde substraat 101 zijn gericht om beide substraatoppervlakken in contact met plasma P, P' te kunnen brengen. Nabij elke plasmabron 103, 103' is een gasdouchekop 120 in de behandelingskamer 102 opgesteld om een te deponeren materiaal aan de respectieve plasma's P, P' toe te voeren. Verder is nabij elke plasma-cascadebron 103, 103' een aparte sputterbron 121, 121' opgesteld om materiaal op het substraat 101 via een sputterproces te deponeren. De behandelingskamer 102 omvat voorts pompmiddelen 119 om die kamer op een gewenste, lage druk te houden.

In de behandelingskamer 102 is tegenover elke plasmabron 103, 103' een verwarmbare substraatpositioneringsrol 118, 118' opgesteld om het in de behandelingskamer 102 gevoerde substraat 101 langs de respectieve plasmabron P, P' te leiden en op een gewenste behandelingstemperatuur te brengen en/of houden. Door de opstelling van de positioneringsrollen 118, 118' en de plasmabronnen 103, 103' kan materiaal op beide zijden van de substraatplaat 101 in de behandelingskamer 102 worden gedeponerd.

Tijdens gebruik van het tweede uitvoeringsvoorbeeld wordt de substraatplaat 101 door de toevoerrol 110 aan het walsenpaar 112 toegevoerd. De plaat 101 wordt vervolgens door dit walsenpaar 112 voorzien van kartels. Daarna wordt de plaat 101 via de rechts in de figuur 3 weergegeven voorkamer 109a in de behandelingskamer 102 gebracht. In de behandelingskamer 102 worden katalysatormateriaal en dragermateriaal bij de ene positioneringsrol 118 op de ene zijde van de gekartelde plaat 101

gedeponeerd. Depositie van het katalysatormateriaal geschiedt bij voorkeur onder invloed van het plasma P van de ene plasma-cascadebron 103.

Daardoor kan een hoge uniformiteit en een optioneel goede porositeit van de gedeponeerde katalysatorlaag worden verkregen. De sputterbron 121 kan
5 tegelijkertijd dragermateriaal op de substraatplaat 101 deponeren.

Depositie van materiaal door de plasmabron 103 en de sputterbron 121 kan eenvoudig op elkaar worden afgestemd om gewenste chemische en morfologische eigenschappen van de katalysatorlaag te verkrijgen.

Na de depositie van materiaal op de ene zijde wordt de andere zijde
10 van de substraatplaat 101 op overeenkomstige wijze door de andere plasmabron 103' en sputterbron 121' behandeld om op die zijde een katalysatorlaag te deponeren. Tijdens de behandeling van de plaat 101 kunnen de positioneringsrollen 118, 118' op een gewenste
15 behandelingstemperatuur zijn gebracht door niet weergegeven verwarmingsmiddelen, opdat de plaat 101 een gewenste depositietemperatuur verkrijgt. De plaat 101 wordt na de behandeling via de linker voorkamer 109b uit de behandelingskamer 102 afgevoerd en om de afvoerrol 111 opgerold.

Met het tweede uitvoeringsvoorbeeld kan een katalysator volgens
20 een in-line proces worden vervaardigd, hetgeen uit commercieel oogpunt zeer aantrekkelijk is. Bovendien kan de samenstelling van de katalysator goed worden beheerst. Voordelen van toepassing van de cascadebronnen 103, 103' zijn reeds in het bovenstaande uiteengezet. De van katalysatormateriaal voorziene, gekartelde plaat 101 kan eenvoudig verder
25 worden verwerkt om als katalysator dienst te doen. Zo kunnen delen van de plaat 101 eenvoudig worden tot compacte proporties worden opgevouwen, bijvoorbeeld tot cilindrische katalysator-reactoren.

Het spreekt vanzelf dat de uitvinding niet is beperkt tot de beschreven uitvoeringsvoorbeelden. Diverse wijzigingen zij mogelijk binnen
30 het raam van de uitvinding zoals verwoord in de navolgende conclusies.

Zo kan het substraat bijvoorbeeld dragermateriaal, zoals een geoxideerd metaal en/of geoxideerde halfgeleider, omvatten, bijvoorbeeld aluminiumoxide, siliciumdioxide, titaandioxide en/of zirkondioxide.

Daarnaast kan het substraat een tot een dragermateriaal oxideerbaar
5 materiaal omvatten. In het laatste geval kan de depositie in een zuurstof bevattende omgeving worden uitgevoerd ter oxidatie van dat substraat-materiaal.

Daarnaast kan de sputterelektrode bijvoorbeeld zijn voorzien van
10 fluïdumtoevoerkanalen om genoemde vluchtige verbindingen van aan te brengen katalytisch actieve componenten in het plasma te brengen.

De sputterkathode kan verder op diverse manieren zijn uitgevoerd, en bijvoorbeeld een planaire, buisvormige, U-vormige kathode omvatten of in een combinatie van deze of andere kathodevormen zijn uitgevoerd.

Het te deponeren dragermateriaal kan verder gelijk zijn aan het
15 materiaal van het substraat of daarvan verschillen.

Verder kan een vluchtige verbinding in de behandelingskamer worden gebracht om op het substraat te worden geponeerd. Een dergelijke vluchtige verbinding kan bovendien ten minste één precursor-materiaal bevatten dat in te deponeren materiaal decomponeert voordat het materiaal
20 het substraat heeft bereikt. Decompositie van dat materiaal kan bijvoorbeeld spontaan en/of onder invloed van een plasma geschieden.

Voorts kan het depositiemateriaal zodanig worden gedeponerd, dat de chemische samenstelling van het gedeponeerde materiaal gemeten over afstanden van 5 cm, bij voorkeur over een afstand van 10 cm, meer in
25 het bijzonder over een afstand van 20 cm, minder dan 10%, in het bijzonder minder dan 5% en meer in het bijzonder minder dan 1% verschilt. Op deze manier kan een katalysatorlaag met een zeer homogene samenstelling worden verkregen.

Verder kunnen verschillende soorten substraten van verschillende vormen worden toegepast, bijvoorbeeld harde en/of poreuse substraten van diverse materialen.

Voorts kunnen diverse methoden worden gebruikt om een
5 sputterkathode te reinigen voor en na gebruik, bijvoorbeeld door de kathode met een daarvoor geschikte elektrische spanning af en toe om te polen.

Daarnaast kan de inrichting zijn voorzien van ten minste een tweede bron, zoals een plasmabron, plasma-cascadebron, opdambron of sputterbron 121 om materiaal op het substraat 101 te deponeren. Zo kunnen
10 het ten minste ene katalysatormateriaal A en het ten minste ene dragermateriaal B bijvoorbeeld door aparte bronnen op het substraat 101 worden gedeponerd, waarbij één van deze bronnen de plasma-cascadebron 103 is terwijl de andere bron bijvoorbeeld een plasmabron, plasma-cascadebron, opdambron en/of sputterbron 121 is.

15 Wanneer waarbij het dragermateriaal een oxidisch materiaal omvat, dat doorgaans een relatief slechte warmtegeleiding heeft, is het voordeling indien het dragermateriaal tevens ten minste één warmtegeleidend materiaal omvat. Op deze manier kan de warmtegeleiding van de katalysator worden verhoogd, hetgeen bij bepaalde
20 katalysatortoepassingen gewenst is om oververhitting van de katalysator tegen te gaan. Het warmtegeleidende materiaal kan diverse geschikte materialen omvatten, bijvoorbeeld koolstof. Het warmtegeleidende deel van het dragermateriaal kan eenvoudig tijdens de vervaardiging van de katalysator via een van de beschreven methoden worden aangebracht.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het vervaardigen van een katalysator, waarbij een substraat (1; 101) in een behandelingskamer (2; 102) wordt gebracht, waarbij ten minste één plasma (P) wordt gegenereerd door ten minste één plasma-cascadebron (3; 103), waarbij ten minste één depositiemateriaal (A, B) onder invloed van het plasma (P) op het substraat (1; 101) wordt gedeponereerd.
5
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het genoemde depositiemateriaal (A, B) buiten de ten minste ene plasmabron (3; 103) in de behandelingskamer (2; 102) aan het plasma (P) wordt toegevoerd.
- 10 3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij ten minste één vluchtige verbinding van het genoemde depositiemateriaal (A, B) aan het plasma (P) wordt toegevoerd ten behoeve van de depositie.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, waarbij de vluchtige verbinding ten minste één precursor-materiaal bevat dat in de behandelingskamer (2; 102)
15 in te deponeren materiaal decomposeert voordat het materiaal het substraat (1; 101) heeft bereikt.
5. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij ten minste een tweede depositiemateriaal (B) door ten minste een tweede plasma-cascadebron, een plasmabron, een opdampbron en/of een
20 sputterbron (121) op het substraat (101) wordt gedeponereerd.
6. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij ten minste één sputterelektrode (6) die het genoemde depositiemateriaal (A, B) omvat, in de behandelingskamer (2) wordt opgesteld, waarbij het plasma (P) in contact wordt gebracht met elke sputterelektrode (6) om het substraat (1)
25 met het materiaal (A, B) van de elektrode (6) te sputteren.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, waarbij het plasma (P) althans gedeeltelijk door ten minste één doorgang van de ten minste ene

sputterelektrode (6) wordt gevoerd om het plasma in contact met de elektrode (6) te brengen.

8. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het genoemde depositiemateriaal ten minste één katalysatormateriaal (A) omvat dat, al dan niet na een activeringsbehandeling zoals een reduceerstap, katalytisch actief is.

9. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het genoemde depositiemateriaal ten minste één dragermateriaal (B) omvat, welk materiaal van zichzelf of na een verdere behandeling geschikt is om katalysatormateriaal te dragen.

10. Werkwijze volgens conclusies 8 en 9, waarbij het ten minste ene katalysatormateriaal (A) en het ten minste ene dragermateriaal (B) door verschillende bronnen (103, 103', 121, 121') op het substraat (101) worden gedeponeed.

11. Werkwijze volgens althans conclusies 6, 8 en 9, waarbij de ten minste ene sputterelektrode (6) ten minste een deel van zowel het genoemde katalysatormateriaal (A) als het genoemde dragermateriaal (B) bevat.

12. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij de sputterelektrode (6) samengeperste poeders van de genoemde, op het substraat (1) te deponeren materialen (A, B) bevat.

13. Werkwijze volgens althans conclusie 11, waarbij de ten minste ene sputterelektrode (6) een legering van het genoemde katalysatormateriaal (A) en het genoemde dragermateriaal (B) bevat.

14. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (101) plaatmateriaal omvat.

15. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (101) ten minste zodanig in de behandelingskamer (102) wordt bewogen, dat telkens een ander deel van het substraat (101) contact maakt met het plasma (P).

16. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (101) vanuit een omgeving in de behandelingskamer (102) wordt gebracht en van de behandelingskamer (102) naar de omgeving wordt afgevoerd terwijl het depositiemateriaal in de behandelingskamer (102) op
5 het substraat (101) wordt gedeponeed.
17. Werkwijze volgens althans conclusie 1, waarbij het substraat (1; 101) in hoofdzaak niet-poreus is.
18. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (1; 101) ten minste één dragermateriaal (B) omvat.
- 10 19. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (1; 101) ten minste een metaal en/of legering omvat.
20. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (1; 101) Fecralloy omvat.
21. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het
15 substraat (1; 101) gegolfd materiaal omvat.
22. Werkwijze volgens althans conclusie 1, waarbij het substraat (1; 101) in hoofdzaak poreus is.
23. Werkwijze volgens ten minste conclusie 9, waarbij het genoemde dragermateriaal (B) een metaal omvat.
- 20 24. Werkwijze volgens ten minste conclusie 9, waarbij het genoemde dragermateriaal (B) een geoxideerd metaal omvat.
25. Werkwijze volgens ten minste conclusie 9, waarbij het genoemde dragermateriaal (B) een halfgeleider omvat.
26. Werkwijze volgens ten minste conclusie 9, waarbij het genoemde
25 dragermateriaal (B) een geoxideerde halfgeleider omvat.
27. Werkwijze volgens conclusie 24 en/of 26, waarbij het dragermateriaal (B) tevens een warmtegeleidend materiaal, zoals koolstof, bevat.

28. Werkwijze volgens althans conclusie 8, waarbij het ten minste ene katalysatormateriaal (A) nikkel, koper, palladium, rhodium, platina en/of ijzer omvat

5 29. Werkwijze volgens ten minste conclusies 8 en 9, waarbij het depositiemateriaal (A, B) zodanig wordt gedeponed, dat de chemische samenstelling van het gedeponede materiaal gemeten over afstanden van 5 cm, bij voorkeur over een afstand van 10 cm, meer in het bijzonder over een afstand van 20 cm, minder dan 10%, in het bijzonder minder dan 5% en meer in het bijzonder minder dan 1% verschilt.

10 30. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij een reduceerstap wordt uitgevoerd bij een verhoogde temperatuur ten behoeve van reductie van op het substraat (1; 101) gedeponed materiaal (A).

31. Werkwijze volgens conclusie 30, waarbij de reduceerstap wordt uitgevoerd onder invloed van waterstof.

15 32. Werkwijze volgens conclusie 31, waarbij een inert gas, zoals stikstof of argon, dat waterstof bevat, aan het substraat (1; 101) wordt toegevoerd ten behoeve van de reductie.

33. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (1; 101) op een bepaalde elektrische potentiaal wordt gebracht, 20 bijvoorbeeld door DC, gepulste DC en/of RF biasing.

34. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (1; 101) op een bepaalde behandelingstemperatuur wordt gebracht.

25 35. Inrichting voor het vervaardigen van een katalysator, waarbij de inrichting is voorzien van ten minste één plasma-cascadebron (3; 103) om ten minste één plasma (P) op te wekken, waarbij de inrichting middelen (6, 7) omvat om depositiemateriaal (A, B) in elk plasma (P) te brengen, waarbij de inrichting tevens is voorzien van substraatpositioneringsmiddelen (8; 118) om ten minste een deel van een substraat (1; 101) in een zodanige

positie in een behandelingskamer (2; 102) te brengen en/of houden, dat het substraat (1; 101) contact met het genoemde plasma (P) maakt.

36. Inrichting volgens conclusie 35, waarbij de inrichting is voorzien van ten minste één sputterelektrode (6) welke te deponeren

5 depositiemateriaal (A, B) bevat, waarbij de sputterelektrode zodanig is opgesteld, dat het door de ten minste ene plasmabron (3) gegenereerde plasma (P) tijdens gebruik materiaal (A, B) van de sputterelektrode (6) op het substraat (1) sputtert.

37. Inrichting volgens conclusie 36, waarbij elke sputterelektrode (6)
10 stroomafwaarts van de ten minste ene plasmabron (3) is opgesteld, waarbij ten minste ene sputterelektrode (6) is voorzien van ten minste één plasmadoorgang om het plasma (P) vanuit de bron (3) naar het substraat (1) door te laten.

38. Inrichting volgens conclusie 36 of 37, waarbij de sputterelektrode
15 (6) tegen de bron (3) aan ligt.

39. Inrichting volgens één van de conclusies 35-38, waarbij de inrichting is voorzien van ten minste één fluïdumtoevoerkanaal (7; 120) om een zich in een vluchtige toestand bevindende, te deponeren materiaal aan het plasma (P) toe te voeren.

20 40. Inrichting volgens ten minste conclusies 36 en 39, waarbij de ten minste ene sputterelektrode (6) is voorzien van het genoemde fluïdumtoevoerkanaal.

41. Inrichting volgens ten minste conclusie 35, waarbij de inrichting is voorzien van ten minste twee plasma-cascadebronnen (103, 103') om ten
25 minste twee plasma's (P, P') te genereren, waarbij deze plasma-cascadebronnen (103, 103') en de substraatpositioneringsmiddelen (118, 118') zodanig zijn opgesteld, dat tegenoverliggende zijden van het substraat (1; 101) tijdens gebruik contact maken met de door die cascadebronnen (103, 103') gegenereerde plasma's (P, P') om materiaal op de tegenoverliggende
30 zijden van het substraat (101) te deponeren.

43. Inrichting volgens ten minste conclusie 35, waarbij de inrichting is voorzien van een substraattoevoerrol (110) resp. afvoerrol (111) voor toevoer resp. afvoer van een oprolbaar substraat (101), zoals een web en/of plaatvormig substraat, aan resp. van de behandelingskamer (102).

5 44. Inrichting volgens ten minste conclusie 35, waarbij een wand (104) van de behandelingskamer (102) is voorzien ten minste één doorgang (105) om het substraat (101) in en/of uit die kamer (102) te voeren.

45. Inrichting volgens conclusie 44, waarbij althans een deel van de ten minste ene doorgang (105) van de behandelingskamerwand (104) wordt
10 begrensd door tegen over elkaar opgestelde doorvoerrollen (106), welke doorvoerrollen (106) zijn ingericht om op een zich tijdens gebruik daartussen bevindend deel van het substraat (101) aan te grijpen ten behoeve van het doorvoeren van het substraat (101).

46. Inrichting volgens ten minste conclusie 43, waarbij de inrichting is
15 voorzien van deformatiemiddelen (112) om het van de toevoerrol (110) afgerolde substraat (101) te deformeren.

47. Inrichting volgens conclusie 46, waarbij de deformatiemiddelen (112) zijn ingericht om het substraat (101) te golven en/of kartelen.

48. Inrichting volgens ten minste conclusie 35, waarbij de inrichting is
20 voorzien van middelen om materiaal op het substraat (1; 101) op te dampen.

49. Inrichting volgens ten minste conclusie 35, waarbij de inrichting is voorzien van ten minste één aparte sputterbron (121) om materiaal op het substraat (101) te sputteren.

50. Katalysator, voorzien van ten minste één dragermateriaal (B) en
25 ten minste één katalysatormateriaal (A), waarbij het dragermateriaal een oxidisch materiaal omvat, waarbij het dragermateriaal tevens ten minste één warmtegeleidend materiaal omvat.

51 Katalysator volgens conclusie 50, waarbij het warmtegeleidend materiaal koolstof omvat.

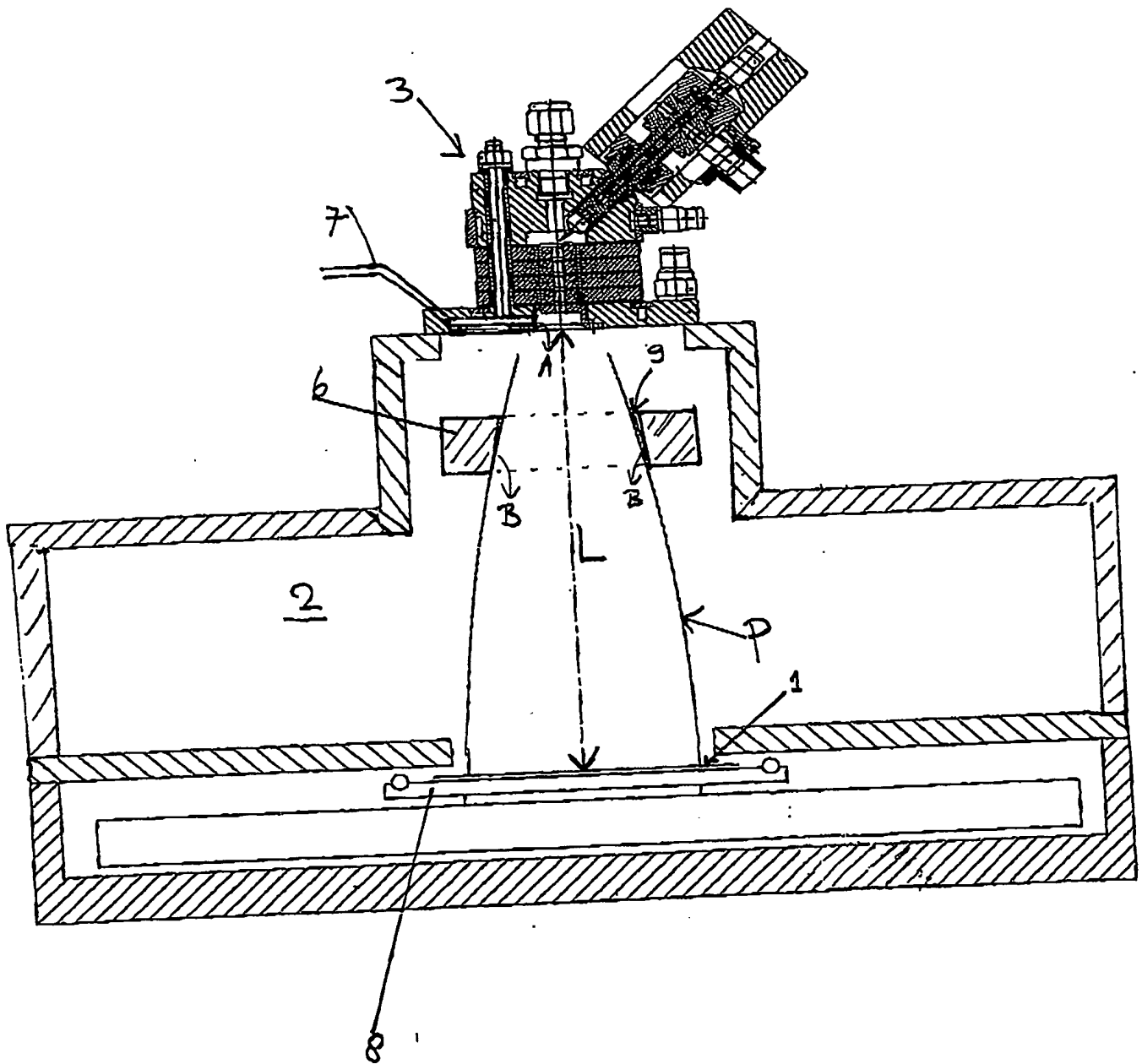


Fig. 1

00023

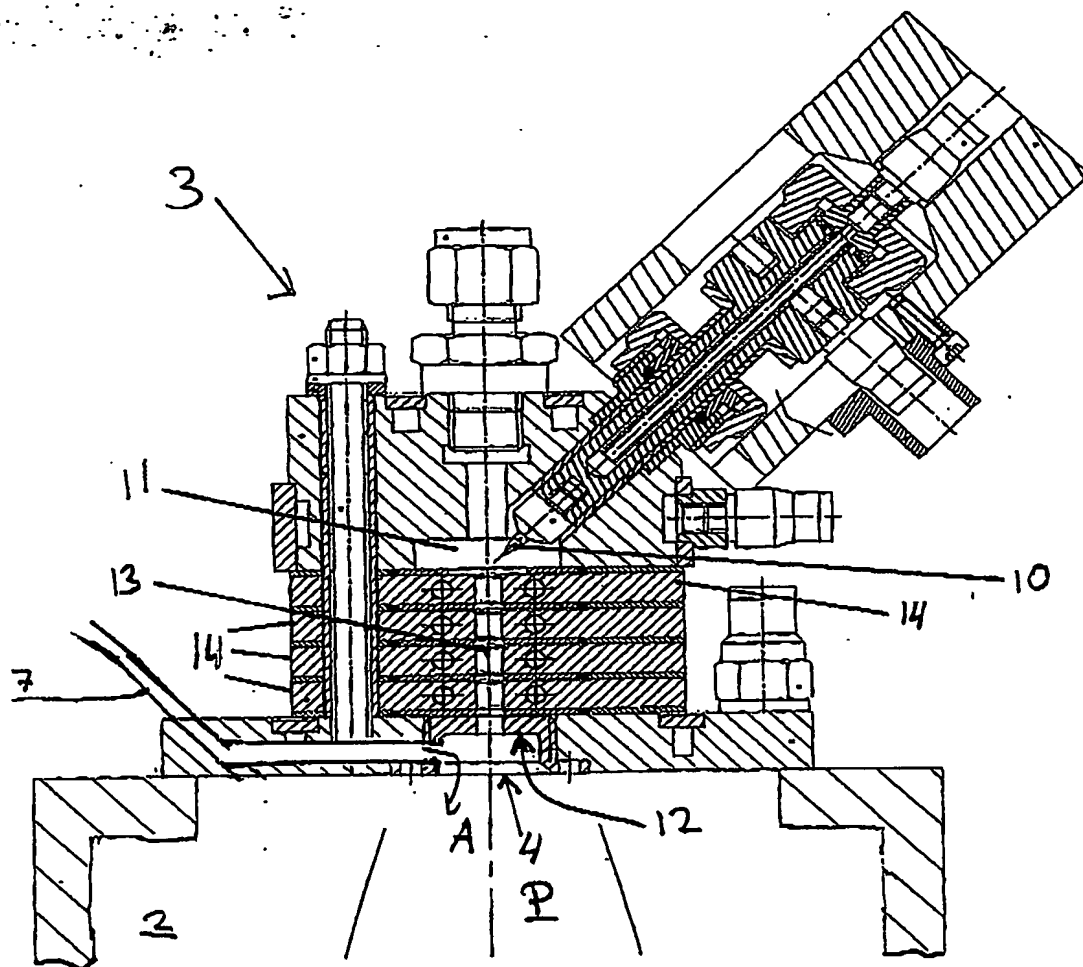
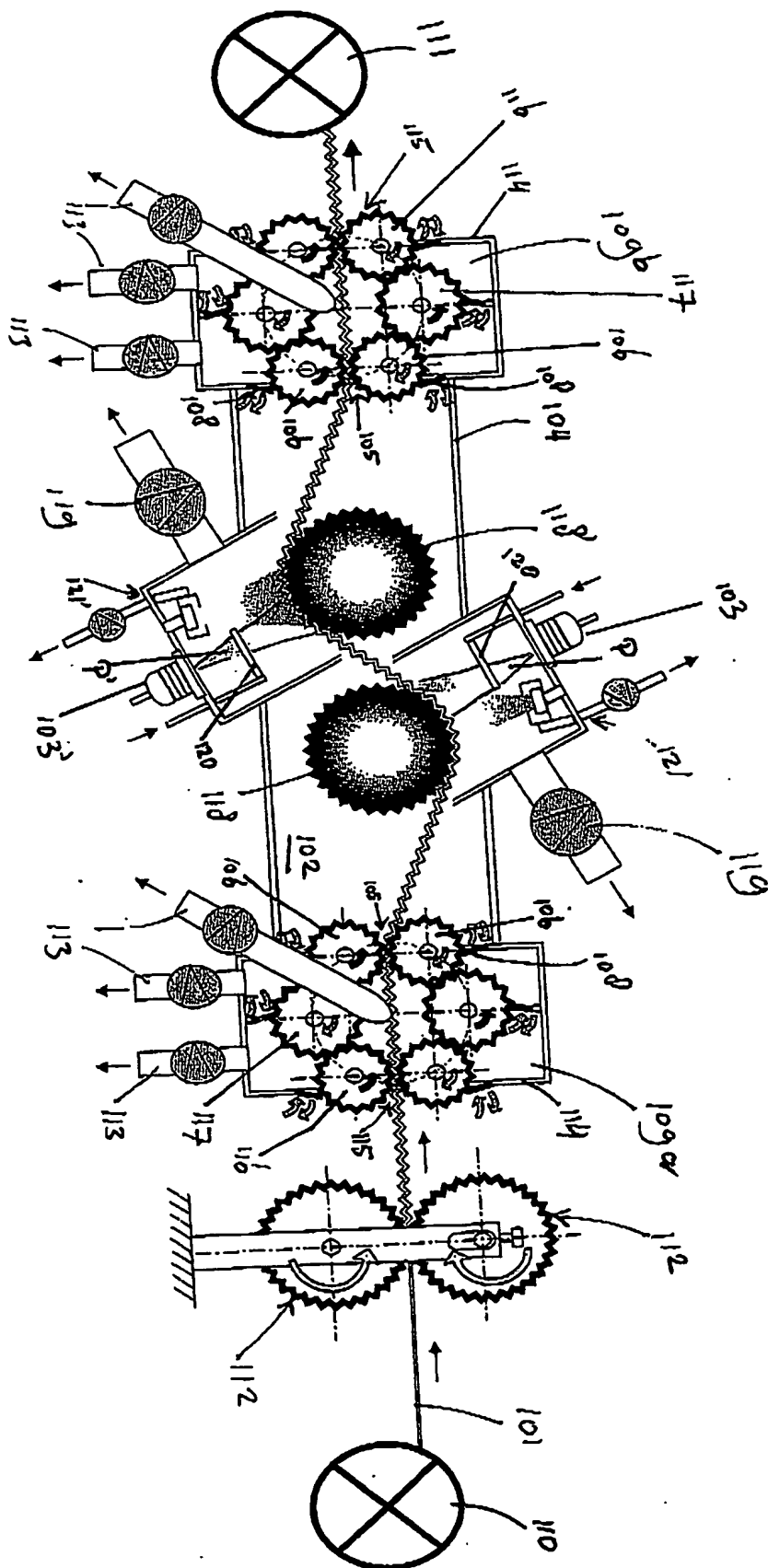


Fig. 2

1020923

14.9.3



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.